

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/08

H01G 9/058

(21)Application number : 11-327099

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 17.11.1999

(72)Inventor : MINAMI SEIICHIRO

SAITO YASUO

TANAKA MASAKO

YAMAMOTO TETSUNORI

NISHIMURA KUNIO

## (54) ACTIVE CARBON AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing active carbon good in filling properties as an active carbon material and increasing the bulk density when converted into an electrode, to produce the active carbon and to provide the electrode for an electric double layer capacitor improved in capacity using the active carbon.

**SOLUTION:** This active carbon is obtained by mixing a granular carbide in a spherical shape with a carbide having a smaller grain diameter than that of the granular carbide and activating the resultant mixture or compounding the granular active carbon in the spherical shape with the active carbon having the smaller grain diameter than that of the granular active carbon. The carbide in the spherical shape may be prepared by using a spherical resin as a raw material or may be obtained by polishing the pulverized carbide and having  $\leq 5$  aspect ratio. The pore volume can be regulated to  $\leq 0.55$  cc/g when the electrode is prepared from the active carbon according to the method for production. Thereby, the electric double layer capacitor of a high capacity is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Reference 2** (Japanese Unexamined Patent Application No. 2001-146410)

Translation of the description in paragraphs [0013] to [0015] of the specification

[0013]

[Embodiment of the Invention] The mode of activated carbon based on the present invention is prepared by compounding an activated carbon of average particle diameter 4 to 40 $\mu$ m and aspect ratio 1 to 5 with an activated carbon of average particle diameter 4 $\mu$ m or less. In addition, the composition of the resin granules or carbides compounded in advance in the activated carbon raw material is contained in the compound following activation. The aspect ratio expresses the ratio of particles (length of the long axis)/(length of the short axis), and this value is normally determined by microscope photography. The average particle diameter refers to a diameter (so-called D50) obtained from 50% of the values of a cumulative distribution curve.

[0014] The essential elements for increasing the packing density of an electrode are the combining of a powder bed configured from particles of large diameter with a powder bed configured from particles of smaller diameter of a size that enables greater penetration of the particles of small diameter in the gaps of the particles of large diameter, and the use of particles of a shape that are easily penetrated. The characterizing features of the activated carbon of the present

invention pertain to the mixing of a large particle group and a small particle group, and to the shape of the large particles.

[0015] Although the large particle group is preferably as far as possible close to a perfect sphere (aspect ratio 1) in shape with an

5 aspect ratio of 1 to 5 and more preferably 1 to 2, the spherical form shape referred to in the present invention may refer to any of either a sphere of a perfect circle shape, an elliptical or cocoon shape, an ingot shape or, furthermore, a shape in which the corners describe a rounded shape. There are no particular provisions regarding the

10 particle shape of the particle group of average particle diameter  $4\mu\text{m}$  or less and, while any shape is acceptable, the preferred shape thereof is spherical. The average particle diameter of the large particle group is 4 to  $40\mu\text{m}$  and preferably 10 to  $30\mu\text{m}$ . Although there are no

15 particular provisions regarding the minimum particle diameter of the large particle group, with consideration to the provision of gaps for the packing of the small particle group, the larger the minimum particle diameter of the large particle group than the average particle diameter of the small particle group the better. On the other hand, the

20 average particle diameter of the small particle group is  $4\mu\text{m}$  or less and preferably no more than  $1/5$  of the diameter of the large particle group. Although there are no particular provisions regarding the

25 minimum particle diameter thereof, the use in an electrode of an electric double layer condenser of particles that are too small in diameter inhibits the expression of electrostatic capacity and, accordingly, the minimum particle diameter is preferably no less than  $0.5\mu\text{m}$ . With consideration to the packing of the small diameter group

into the gaps of the large diameter group, the minimum particle diameter thereof is preferably no more than the average particle diameter of the large particle group.

2 / 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

(P2001-146410A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 31/08		C 0 1 B 31/08	A 4 G 0 4 6
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-327099

(22) 出願日 平成11年11月17日 (1999. 11. 17)

(71) 出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 南 誠一郎  
神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和  
電工株式会社生産技術センター内

(72) 発明者 斎藤 康夫  
神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和  
電工株式会社生産技術センター内

(74) 代理人 100094237  
弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 活性炭素材として充填性のよい、電極にした時の嵩密度が上がる活性炭の製造方法及び活性炭、それを使用した容量の向上した電気二重層コンデンサ用電極を提供する。

【解決手段】 球形状の粒状炭化物和それより粒径の小さな炭化物を混合し賦活する、あるいは球形状の粒状活性炭とそれより粒径の小さな活性炭を配合する。球形状の炭化物は、球形状の樹脂を原料としてもよいし、粉碎した炭化物を研磨したものでアスペクト比5以下のものでも良い。この製法の活性炭にて電極を作成したとき、細孔容積を0.55cc/g以下にすることが出来、高容量の電気二重層コンデンサが得られた。

FP04-0140  
06.5.23  
JP

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アスペクト比1～5、平均粒径4～40 $\mu$ mの活性炭（A）と平均粒径4 $\mu$ m以下の活性炭（B）の少なくとも2種以上を配合した活性炭。

【請求項2】Bの平均粒径4 $\mu$ m以下の活性炭を10～60質量%含む請求項1記載の活性炭。

【請求項3】タッピング嵩密度が0.5～1.2g/ccである請求項1又は2記載の活性炭。

【請求項4】細孔容積が0.5～1.5cc/gである請求項3記載の活性炭。

【請求項5】該Aの活性炭粒子が球形状である請求項1～4いずれか記載の活性炭。

【請求項6】球形状の粒状炭化物和それより粒径の小さな炭化物を配合し、賦活することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項7】球形状の粒状炭化物を賦活後、これに別の粉碎活性炭を配合することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項8】該球形状の粒状炭化物が球形状の粒状樹脂を炭化焼成することにより得られたものである請求項6又は7記載の活性炭の製造方法。

【請求項9】該球形状の粒状樹脂が樹脂を粉碎、造粒することにより得られたものである請求項8記載の活性炭の製造方法。

【請求項10】球形上の粒状活性炭とそれより粒径の小さな活性炭を配合することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項11】該球形状の粒状活性炭が活性炭を研磨、摩砕することにより得られたものである請求項10記載の活性炭の製造方法。

【請求項12】請求項1～5いずれか記載の活性炭を主原料とした電気二重層コンデンサ電極。

【請求項13】電極にした時の電極自体の細孔容積が0.55cc/g以下である請求項12記載の電気二重層コンデンサ電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充填密度の良好な活性炭粒子群を提供するもので、充填層にして汚染物質の除去や、触媒担持用あるいはバインダー樹脂との成形で多孔質電極用また、その活性炭を使用した電極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】昨今環境問題から電気自動車（EV）の開発が盛んである。しかし、二次電池のみの駆動方式のEVは充電設備等のインフラが整備されていないことから未だ本格化する兆しが見られていない。このような状況下より現実的な従来のガソリンエンジンと大容量コンデンサを組み合わせたハイブリッド方式のHEVがEVに先駆けて商品化され始めている。このHEV用大容量

コンデンサは電気二重層コンデンサあるいはキャパシタと呼ばれるものであり、特に形状の小型化、放電容量の増加が要求されている。

【0003】電気二重層コンデンサについて説明すると、図1のような基本構成となる。図1において1は電解液を含む分極性電極であり、一对の電極間はイオン透過性の電気絶縁材からなるセパレーター2で仕切られている。そして分極性電極1の周辺は封止材3で密閉され、またこの単セルは不浸透性かつ導電性の集電板4を介して多数セルが積層されて使用に供される。

【0004】分極性電極として一般には活性炭が使用されるが、その電極の特性として放電容量が大きいことが必要である。放電容量を上げるための電極の保持すべき特性としては、活性炭素内に10～20Å程度の微細孔が多く存在し比表面積が大きいほど良好である。このために炭素材を焼成後、賦活処理を行い細孔を増やす処理をすることが活性炭の製造方法として通常とられている。

【0005】活性炭の原料としては、ピッチ、椰子がら、有機樹脂等、焼成により炭化するものを使用するのが一般的であり、これらを高温焼成、粉碎、賦活処理をし、活性炭粉（粒）にするのが活性炭の製法である。

【0006】この活性炭は、導電性を保持するためのカーボンブラック、粘結のためのPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等を添加し、突き固められ板状の電極板になる。この電極板の容量を上げるため、電極全体の表面積すなわち細孔容積を上げることが必要であるが、細孔容積を上げるためには、同形状の電極板で考えれば活性炭自体の比表面積（重量あたりの表面積）を上げるか、活性炭電極の密度（体積あたりの重量）をあげることが必要である。

【0007】比表面積をあげる手段として活性炭製造工程で賦活を行うことが普通である。賦活処理方法については、高温で水蒸気中、あるいは炭酸ガス中を通すガス賦活の方法と、アルカリ液等の薬品中を通す薬品賦活の2通りの方法が一般的である。高容量化のため比表面積を上げる意味では、薬品賦活のほうがガス賦活より効果的である。

【0008】高容量化のもう一つの手段としては活性炭電極の電極密度を上げることである。すなわち電極にする場合の活性炭の充填時の嵩密度（以下充填密度という。）を上げることであるが、粉碎された活性炭については、ある粒径分布では充填密度に限界があり、また比表面積を上げていくと、細孔が内部に増えるため、電極として同体積で見れば電極密度が下がるというジレンマがあった。

【0009】本発明者らは、活性炭を少しでも高密度に充填させるべく、粉碎された活性炭の粒度分布を各種変え配合し充填密度を上げるべく実験を行ったが密度の向上は得られなかった。

10

20

30

40

50

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、活性炭素材特に電気二重層コンデンサ電極用の活性炭素材として充填しやすく電極にしたときの嵩密度が上がる活性炭の製造方法及び活性炭、それを使用することにより容量の向上した電極を提供するものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題をその活性炭の形態から如何に充填性を高めた活性炭が出きるかについて鋭意研究を重ねた結果、以下に述べる製法及び形状及び粒子径を制御した活性炭粒子群で解決できるに至った。すなわち

1) 球形状の粒状炭化物とそれより粒径の小さな炭化物を混合し、賦活することを特徴とする活性炭の製造方法。

2) 球形状の粒状炭化物を賦活後、別に賦活した活性炭を粉砕し粒径を小さくしたものを配合することを特徴とする活性炭の製造方法。

3) 球形状の粒状活性炭とそれより粒径の小さな活性炭を配合することを特徴とする活性炭の製造方法。である。球形状の粒状炭化物のかわりにアスペクト比が5以下の塊状の炭化物、球形状の粒状活性炭のかわりにアスペクト比が5以下の塊状の活性炭も使用することがきる。この製法に使用する球形状の粒状炭化物の原料として樹脂を使用する場合は、いかなるものでも良いが、球形状の粒状樹脂として製造、販売されたものを使用することで、炭化焼成条件によりそのままの球形状の粒状炭化物が得られる。また、球形状の粒状樹脂は、あらかじめ球形状に製造されたものでなくても、樹脂の塊を粉砕、造粒して球形状にしたものを炭化焼成してもよい。いずれの場合でも、フェノール樹脂、グアナミン樹脂等を使用することにより、容易にかつ安価に製造できる。球形状の活性炭は、球形状の粒状炭化物を原料としなくとも活性炭を研磨、摩砕により球形状にしたものでもかまわない。またこの製造での賦活の方法は、いかなる賦活方法でも可能であるが、比表面積を上げるためには、薬品賦活で行うことが好ましい。

【0012】このような製法にて活性炭として、

4) アスペクト比1～5、平均粒径4～40 $\mu$ mの球形状の活性炭と平均粒径4 $\mu$ m以下の活性炭を配合した活性炭。

5) 平均粒径4 $\mu$ m以下の活性炭を10～60質量%含む4)記載の活性炭。

6) タッピング嵩密度が0.5～1.2g/ccである4)又は5)記載の活性炭。

7) 細孔容積が0.5～1.5cc/gである6)記載の活性炭。が得られた。また、

8) これら4)～7)いずれかの活性炭を使用した電気二重層コンデンサ電極。にて高容量の特性が得られた。

またこの時の電極自体の細孔容積は、0.55cc/g

以下にすることができた。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明による活性炭の形態は、アスペクト比1～5、平均粒径4～40 $\mu$ mの活性炭に平均粒径4 $\mu$ m以下の活性炭を配合したものである。また、活性炭原料の樹脂の粒状物又は炭化物があらかじめ配合され、しかる後に賦活後の組成がこの配合になるものも含む。アスペクト比とは一般に粒子の(長軸の長さ)/(短軸の長さ)の比で表され、その値は顕微鏡写真から求められる。平均粒子径とは、累積分布曲線の50%の値から求められた径(いわゆるD50)である。

【0014】電極としての充填密度をあげるためには、大きい粒子径で構成される粉体層の空隙に更に侵入できる大きさを持った、より小さな粒子径の粉体層との組合せ、粒子の進入し易い形状が重要な要素となる。本発明の活性炭では、大きい粒子群と小さい粒子群を混合することと、大きい粒子の形状がポイントである。

【0015】大きい粒子群は、アスペクト比1～5好ましくは1～2でなるべく完全な球(アスペクト比1)が好ましいが、本発明でいう球形状とは真円状の球、楕円状あるいは蘭状、塊状、更には角が丸く球形を保持しているもののいずれでもよい。平均粒径4 $\mu$ m以下の粒子群の粒子形状は特に規定されるものではなく、いかなる形状でもよいが好ましくは球状のものがよい。大きな粒子群の粒子径は平均粒径で4～40 $\mu$ m好ましくは10～30 $\mu$ mがよい。大きな粒子群中の最小粒子径は、特に規定されないが、小さな粒子群の充填のための空隙を考慮すると好ましくは小さな粒子群の平均粒径より大きいほうが好ましい。一方小さな粒子群の粒子径は、平均粒径4 $\mu$ m以下であり、好ましくは大きな粒子群の径の1/5以下である。最小粒子径は特に規定されないが、電気二重層コンデンサ用の電極では、粒子径が小さすぎると静電容量発現に支障をきたすので、好ましくは0.5 $\mu$ m以上がよい。小さな粒子群の最大粒子径は、大きい粒子群の空隙への充填を考えると、大きい粒子群の平均粒径以下が好ましい。

【0016】大きな粒子群への小さな粒子群の配合量は、平均粒子径、粒度分布により変わるが、10～60質量%好ましくは20～40質量%配合することにより、滑り性が改善され活性炭同士の空隙に小さな活性炭が充填され、タッピング密度の高い活性炭粒子群を提供できるに至った。10%以下の配合では、大きな粒子径で構成される空隙を埋めきれず、60%以上では、小さい粒子径で構成される空隙が多くなる。

【0017】なお、タッピング嵩密度とは、炭素粉末5.0gを秤量し、15mm $\phi$ の測定用セルに入れ、タッピング装置にセットする。落下高さ30mm、タッピング速度を0.2秒/回とし10000回自由落下させた後、その体積を測定する。その時の重量と体積から密度を計算したものをタッピング嵩密度とする。また、活

性炭の細孔容積は、ユアサイオニクス（AUTSORB-1MP型）にて細孔が液体窒素により充填されていると仮定し、相対圧力が1付近で吸着したガス量から求めた。

【0018】本願発明の製法についてのポイントは、球形状の粒状炭化物とあらかじめ他で炭化焼成し作られたそれより粒径の小さな他の炭化物を配合し、賦活することにより活性炭を製造するものである。あるいは、球形状の粒状炭化物を賦活後、別に賦活した活性炭を粉碎し、より粒径を小さくしたものを配合することにより製造するものである。球形状の粒状炭化物は、出発原料として球形状の粒状樹脂を使用し、これを炭化焼成する、あるいは粒、塊状樹脂を粉碎、造粒により球形状の粒状樹脂にしたものを炭化焼成してもよい。

【0019】樹脂は、フェノール樹脂、グアナミン樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化樹脂、塩化ビニール等の塩素系樹脂が使用できるが、球形状の樹脂はモノマーを乳化あるいは懸濁状態で自己縮合反応を進めるか、あるいはモノマーを均一系で自己縮合反応を進めた後、乳化あるいは懸濁状態で析出させる。しかる後、溶媒から固形物を分離、洗浄乾燥後球形状の粒状樹脂を得ることができる。また、通常の上記樹脂を粉碎、造粒により球形状の粒状樹脂にすることも可能である。粉碎はボールミル、振動ミル、ジェットミル粉碎等通常の粉碎装置で良い。又、造粒は攪拌遠心造粒あるいはスプレードライ等が使用される。

【0020】上記球形状の粒状樹脂の粒度は、使用する活性炭の粒度にあわせて置いたほうが好ましい。すなわち、もとの樹脂の粒をそのままの形状に近い形で活性炭に焼成、賦活することにより元の球形状面を保持することが大事である。

【0021】該粒径の小さな他の炭化物は球形状であればなお良いが、球形状である必要がなく、通常の樹脂を炭化、賦活後、粉碎あるいは炭化後に粉碎、賦活したもので良い。ただし、その粒径については球形状の炭化物よりも小さい粒径であることが必要である。その粒径の大きさの程度は、球形状炭化物の粒径の約20%以下が隙間に入り込むためには好ましい。

【0022】炭化温度は、その後の特性に影響があるためコンデンサ用活性炭として最適な温度を選定する必要があり、通常は500℃～1000℃程度が一般に用いられる。炭化温度があまり低い場合、炭化が不十分となり、その後の賦活が不安定となる。炭化温度が高いと表面官能基が少なくなり賦活進み難くなる。炭化温度としては、600～800℃が好ましい。

【0023】炭化後の賦活は、いかなる賦活方法でもよいが、比表面積をあげるためには苛性カリ（KOH）、苛性ソーダ（NaOH）、塩化亜鉛（ZnCl<sub>2</sub>）、リン酸等による薬品賦活が好ましい。賦活時の温度は、500～1000℃で行われる。賦活温度が低いとミクロ

孔が多くなり、賦活温度が高いとメソ孔が多くなり、用途に合った賦活温度が選定される。

【0024】更に本願発明の製法のポイントは、球形状の粒状活性炭が粉碎、造粒することにより得られた活性炭でも上記と同様の効果がある事がわかった。すなわち、通常の樹脂を炭化、賦活した活性炭あるいは椰子ガラ活性炭、コークス系活性炭等、通常の活性炭を粉碎、造粒あるいは研磨、摩砕等にて球形状の活性炭を製造し、該粒径の小さな他の活性炭と配合しても上記と同様に充填密度の向上した活性炭粒子群が出ることがわかった。通常活性炭を、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等で平均粒径0.5～10μm、好ましくは2～8μmに粉碎し、攪拌遠心造粒機、スプレードライ等で平均粒径4～40μm、好ましくは15～30μmに造粒する。必要に応じて湿式メディアミル等で研磨、摩砕する。

【0025】これまで述べてきたように球形状の大きい粒径と該粒径の小さい粒径を配合することにより充填密度の向上した活性炭粒子群を提供することができる。先に述べたように、球形状の活性炭は、完全な真円の球である必要はなく、アスペクト比で1～5程度あればよい。好ましくは1～2である。また電池用の電極としては、塊状又は球形状の活性炭は平均粒径4～40μmが、好ましくは15～30μmがよい。一緒に配合するそれより小さい粒径の活性炭は平均粒径4μm以下好ましくは大きい活性炭の平均粒径の1/5以下が、球形状の粒子間を埋めるのに好ましい。なお、この小さい活性炭は、球形状である必要はないが、球形状であればなお充填のためには良い。この4μm以下の小さな粒径の活性炭は、全体の10～60質量%、好ましくは20～40質量%程度配合することが充填時の密度をあげるために好ましい。本発明の製造法により、アスペクト比1～5、平均粒径4～40μmの球形状活性炭と平均粒径4μm以下の活性炭を配合した活性炭が得られ、そのタッピング嵩密度は0.5～1.2cc/gと高いとともに、細孔容積は、0.5～1.5cc/gに細孔を持つ活性炭が得られた。

【0026】この活性炭を用いて、テフロンをバインダーとし、圧延によりシート状に成形し、ステンレス網に圧着した電極シートとし、先に述べた電気二重層コンデンサの構成にて定電流充放電を行い放電時の容量を測定したところ電気二重層として十分な性能が得られた。又、この時の電極自体の細孔容積は、水銀ポロシメーター（ユアサイオニクス製：ポアマスター33）にて測定したところ、0.55cc/g以下の空隙であった。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明の活性炭製造方法、及びその活性炭、それを使用した電極についての説明をおこなう。

（合成法による球形状樹脂の調整）球形状のフェノール



樹脂粒子を得るため、フェノール200g、37%ホルマリン200g、28%アンモニア水64.2gを投入し均一な溶液とした。この溶液に攪拌下で、弗化カリウム5.8g、塩化カルシウム8.4g、水40gの分散液を添加し、反応させ濾過水洗、乾燥させ平均粒径30 $\mu$ mの球形状フェノール樹脂粒子を得た。(タイプAの球形状樹脂)

(合成法球形状樹脂からの球形状炭化物) 上記タイプAの球形状樹脂を窒素雰囲気中600℃で2時間炭化した。得られた炭素粉は平均粒径25 $\mu$ m、アスペクト比は1であった。(タイプaの球形状炭化物)

(加工法による球形状炭化物) 市販フェノール樹脂(群栄化学PL-2211)を180℃で硬化させ、600℃で炭化した。振動ボールミルで2 $\mu$ mに粉碎した後、商品名:FUKAE3L型の造粒機にて造粒し、必要に応じ湿式粉碎器(商品名:DYNO-MILL LDLA型)にて調整し、球形状の炭化物を得た。これを窒素雰囲気中600℃で2時間炭化した。平均粒径23 $\mu$ m、アスペクト比は2であった。(タイプbの球形状炭化物)

(小さい粒径の炭化物) 市販フェノール樹脂(群栄化学PL-2211)を180℃で硬化させ、600℃で炭化した。その後、振動ボールミルで粉碎し、平均粒径4 $\mu$ mまで調整した。

【0028】[実施例1] タイプaの球形状炭化物に苛性カリ(KOH)を2.5倍投入し、窒素雰囲気中700℃で反応賦活した。良く水洗し、Kを除去した後、乾燥した。賦活後の平均粒径は25 $\mu$ m、アスペクト比1と変わらない活性炭が得られた。前記小さい粒径の炭化物を同条件で賦活し、平均粒径3.8 $\mu$ mの活性炭を得た。この球形状の活性炭と小さい粒径の活性炭を重量比65:35に配合しタッピングした。この時のタッピング嵩密度、活性炭の細孔容積を測定した。この結果を表1に示す。

【0029】次にこの活性炭にテフロン粉末を10重量%、ファーンブラック9重量%を加えメノウ乳鉢で混合し、圧延ローラーにてシート状に成形し、ステンレス製網に圧着し電極シートを作成した。このシートを10×10mmに切り正極及び負極用電極とした。電極を、1mmガラスフィルター製セパレータを間に介してA1セルにセットしプロピレンカーボネート1Lに(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 1mol/Lを溶解した液を電解液とし浸漬し、電気二重層コンデンサとした。このコンデンサに電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>、電圧範囲0~2.3Vで定電流充放電を行い放電時において容量を測定した。この電極としての活性炭の嵩密度(電極密度)及び電極の細孔容積と放電容量を表1に示す。

【0030】[実施例2] タイプbの球形状の炭化物を実施例1同様の条件で薬品賦活を行いアスペクト比2、平均粒径23 $\mu$ mの球形状活性炭を得た。これと、前記

小さい粒径の炭化物を同条件により賦活したものと60:40に配合しタッピングした。この時のタッピング嵩密度、細孔容積を測定した。この結果を表1に示す。実施例1と同様の手法により、この活性炭を用いて電極を作成し、電気二重層コンデンサとして定電流充放電を行った。同様に電極密度、放電容量を測定した結果を表1に示す。

【0031】[実施例3] 市販フェノール樹脂(群栄化学PL-2211)を180℃で硬化させ、600℃で炭化した。これに苛性カリ(KOH)を2.5倍投入し、窒素雰囲気中700℃で反応賦活した。良く水洗し、Kを除去した後、乾燥した。次にこれを商品名:FUKAE3L型の造粒機にて造粒し、必要に応じ湿式粉碎器(商品名:DYNO-MILL LDLA型)にて調整し、平均粒径30 $\mu$ m、アスペクト比3の球形状の活性炭を得た。これと、前記小さい粒径の炭化物を同条件で賦活し得た平均粒径3.8 $\mu$ mの活性炭を65:35に配合し、タッピングした。この時のタッピング嵩密度、細孔容積を測定した。この結果を表1に示す。以下実施例1と同様に、電極を作成、電気二重層コンデンサを組んで同様の測定を行った。この結果を表1に示す。

【0032】[実施例4] タイプaの球形状炭化物と前記小さい粒径の炭化物を60:40に配合し、苛性カリ(KOH)を2.5倍量投入し窒素中で700℃にて賦活した。その後、水洗し、Kを除去した後乾燥した。以下、実施例1同様に、電極を作成、電気二重層コンデンサを組んで同様の測定を行った。この結果を表1に示す。

【0033】[比較例1] 市販フェノール樹脂(群栄化学P1-2211)を180℃で硬化させ、600℃で炭化し、2.5倍量のKOHを投入し、窒素雰囲気中700℃で賦活を行った。その後、振動ボールミルで平均粒径20 $\mu$ mに粉碎した。アスペクト比は6となり、角張った扁平な活性炭が得られた。これと実施例1に使用した小さな粒径の活性炭を65:35に配合し、また実施例1同様の条件にて電極を作成、電気二重層コンデンサを組み各測定を行った。この結果を表1に示す。

【0034】[比較例2] 市販フェノール樹脂(群栄化学P1-2211)を180℃で硬化させ、600℃で炭化し、2.5倍量のKOHを投入し、窒素雰囲気中700℃で賦活を行った。その後、振動ボールミルで平均粒径30 $\mu$ mに粉碎した。アスペクト比は5となり、角張った扁平な活性炭が得られた。これと実施例1に使用した小さな粒径の活性炭を60:40に配合し、また実施例1同様の条件にて電極を作成、電気二重層コンデンサを組み各測定を行った。この結果を表1に示す。

【0035】

【発明の効果】本発明の方法により、活性炭の充填密度を上げることにより、細孔容積を増すことができ、本製

法により製造した活性炭を使用した電極は電極密度が高く、高性能の放電容量が得られる。 【表1】

	細孔容積 (活性炭) cc/g	タッピング 嵩密度 g/cc	電極密度 g/cc	細孔容積 (電極) cc/g	放電容量 F/cc	備考:球形状の粒状活性炭		
						アスペクト 比	平均粒径 μm	配合比 重量%
実施例1	1.0	0.70	0.69	0.43	31	1	25	65
実施例2	1.1	0.67	0.66	0.46	30	2	23	60
実施例3	1.2	0.65	0.64	0.50	29	3	30	65
実施例4	1.0	0.65	0.66	0.44	29	—	—	—
比較例1	1.1	0.40	0.55	0.63	23	—	—	—
比較例2	1.0	0.42	0.56	0.61	24	—	—	—

【0036】

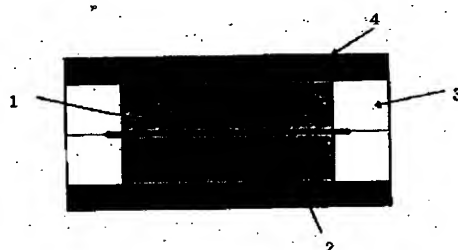
【図面の簡単な説明】

【図1】電気二重層コンデンサの基本構成図である。

【符号の説明】

- 10 1 活性炭電極  
2 多孔質ガラスセパレーター  
3 パッキンシート  
4 集電板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 昌子

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和 30  
電工株式会社生産技術センター内

(72)発明者 山本 哲範

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和  
電工株式会社生産技術センター内

(72)発明者 西村 邦夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和  
電工株式会社生産技術センター内

Fターム(参考) 4G046 HA03 HB02 HB05 HC01